Über einige Azoxyverbindungen und die Einwirkung von Dinitrophenylpyridinchlorid auf sulfonierte Verbindungen.

Inaugural-Dissertation

verfasst und der

Hohen philosophischen Fakultät

der

Königl. Bayer. Julius-Maximilians-Universität Würzburg

zur

Erlangung der Doktorwürde

vorgelegt am 11. November 1913

von

Robert Fitzgerald

aus

Emly, Co Tipperary
(Irland).

ACAD. LUGD. BAT. BIBL.

Würzburg.
Buchdruckerei Franz Staudenraus
1913.

Referent:

Herr Geheimrat Professor Dr. Buchner.

Meinem verehrten Lehrer der Theologie

Herrn Dr. James Murphy

in Dankbarkeit gewidmet.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41549801_0141

Die vorliegende Arbeit wurde im chemischen Institut der Kgl. Universität Würzburg in der Zeit vom April 1910 bis Juli 1911 ausgeführt.

Gerne erfülle ich die angenehme Pflicht, meinem hochverehrten Lehrer Herrn Professor Dr. F. Reitzenstein, auf dessen Veranlassung diese Arbeit ausgeführt wurde, meinen verbindlichsten Dank für die mir zu jeder Zeit gewährte Unterstützung und das mir bewiesene Wohlwollen, auszusprechen.

Inhalt.

	Seite
I. Theoretischer Teil	2/18
Einleitung	2
Darstellung der Azoxyverbindung von p-p'-Diamidodiphenylmethan; Diazotierung und Verkupplung derselben mit β-Naphtol	9
Reduktion der Azoxyverbindung mit Eisenfeile zu p-p'-Diamidodiphenylmethan	9
Darstellung und Analyse der Oxydationsprodukte aus Benzidinsulfondisulfosäure	9
Nachweis der Identität derselben mit den durch andere Oxydationsmittel (Bleisuperoxyd, Wasserstoffsuperoxyd, Ammoniumpersulfat) erhaltenen Produkten . . .	10
Beweis der Anwesenheit freier Amidogruppen durch Kombination mit Dimethylaminobenzaldehyd	10
Einwirkung von Dinitrophenylpyridinchlorid auf	
1. die Azoxyverbindung der Benzidinsulfondisulfosäure	11
2. Benzidinsulfondisulfosäure selbst	12
a) Aufspaltung der dabei gewonnenen Verbindung mittelst Anilin zum Zincke'schen Dianilid . .	13
b) Nachweis des gebildeten Dinitranilin und der Benzidinsulfondisulfosäure	14
3. auf Diamidostilbendisulfosäure	15
4. auf die Azoxyverbindung derselben	16
Oxydation von 2-Naphtylamin-6-sulfonsaurem Natrium mittelst Ferricyankalium . . . . . und Identität der erhaltenen Verbindung mit einer von Normann und Meigen beschriebenen.	16
Spektroskopische Untersuchung	17

II. Experimenteller Teil.

Seite

Oxydation von p-p'-Diamidodiphenylmethan 18
Reduktion des Oxydationsproduktes 20
Oxydation des benzidinsulfondisulfosauren Natriums
mittelst Ferricyankalium 21
mittelst Bleisuperoxyd 22
mittelst Ammoniumpersulfat 23
mittelst Wasserstoffsuperoxyd 25
Einwirkung von Dinitrophenylpyridinchlorid auf Benzidinsulfondisulfosaures Natrium 26
Aufspaltung desselben mittelst Anilin zum Zincke'schen Dianilid 28
Einwirkung von Dimethylaminobenzaldehyd auf die Dinitrophenylpyridiniumbenzidinsulfondisulfoverbindung . . 30
Einwirkung von Dinitrophenylpyridinchlorid auf die Azoxyverbindung aus Benzidinsulfondisulfosäure . . . 31
Einwirkung von Dimethylaminobenzaldehyd auf Dinitrophenylpyridinium-Azoxybenzidinsulfondisulfoverbindung 32
Einwirkung von Dinitrophenylpyridinchlorid auf Diamidostilbendisulfosaures Natrium 33
Einwirkung von Dimethylaminobenzaldehyd auf Dinitrophenylpyridiniumdiamidostilbendisulfoverbindung . . 34
Einwirkung von Dinitrophenylpyridinchlorid auf die Azoxyverbindung von Diamidostilbendisulfosäure . . . 35
Einwirkung von Dinitrophenylpyridinchlorid auf Benzidinmeta-disulfosaures Natrium 36
Einwirkung von Dinitrophenylpyridinchlorid auf Benzidinmonosulfosäure 37
Einwirkung von Dinitrophenylpyridinchlorid auf die Azoxyverbindung der Benzidinmonosulfosäure 38
Oxydation von 2 Naphtylamin-6-sulfonsaurem Natrium mittelst Ferricyankalium 39

III. Spektroskopische Untersuchung . . 41

I. Theoretischer Teil.

In einer früheren Arbeit hat Reitzenstein[1]) über die Oxydation verschiedener Sulfosäuren des Benzidins in alkalischer Lösung in Kürze berichtet und gezeigt, dass auf diesem Wege auch Diamidodiphenylmethan zu einer Azoxyverbindung oxydiert werden konnte. Es wurde mir die Aufgabe zugeteilt, diese Verbindungen näher zu untersuchen.

Ich stellte die Azoxyverbindung des Diamidodiphenylmethans dar, diazotierte und verkuppelte dieselbe mit β-Naphtol und unterwarf das Verkuppelungsprodukt der Analyse, die die erwartete Vermutung, dass eine Azoxyverbindung vorliegt, von neuem bestätigte.

Bei dem Versuche, aus der Azoxyverbindung durch Reduktion mit Eisenfeile eine Azoverbindung zu gewinnen, konnte nur Diamidodiphenylmethan selbst zurückerhalten werden.

Unter anderem wurde auch die Benzidinsulfondisulfosäure auf diesem Wege oxydiert. Da das Oxydationsprodukt von Reitzenstein noch nicht analysiert war, habe ich diese Verbindung einer vollständigen Analyse unterzogen.

Bei der Oxydation der Diamidostilbendisulfosäure[2]) war bereits die Ansicht ausgesprochen, dass die er-

[1]) Journ. f. prakt. Chemie **82**, 250.

[2]) Friedländer IV S. 1018. D. R. P. 86108.

haltenen Produkte von der Wahl der Oxydationsmittel und von den Versuchsbedingungen abhängig seien, und Reitzenstein[1]) berichtet, dass bei der Oxydation der erwähnten Diamidostilbendisulfosäure mittelst Natriumhypochlorit, Ammoniumpersulfat sowie Kaliumferricyanid-Produkte entstehen, die in konzentrierter Schwefelsäure mit blauer Farbe löslich sind, während bei Anwendung von Ferrichlorid oder Quecksilberchlorid als Oxydationsmittel die entstehenden Verbindungen mit konzentrierter Schwefelsäure orangerote bezw. gelbe Färbungen liefern.[2])

Ich sollte nun ermitteln, ob die Benzidinsulfondisulfosäure mit verschiedenen Oxydationsmitteln z. B. Ferricyankalium, Bleisuperoxyd, Ammoniumpersulfat, Wasserstoffsuperoxyd das gleiche Oxydationsprodukt liefert, oder ob verschiedene Verbindungen entstehen.

Es zeigte sich, dass in allen Fällen bei der Benzidinsulfondisulfosäure[3]) der nämliche Körper, eine Azoxyverbindung entsteht, wie durch vollständige Analysen, sowie die spektroskopischen Untersuchungen dargetan werden konnte.

Die Anwesenheit unversehrter Amidogruppen wurde durch Diazotieren und Verkuppelung mit β-Naphtol, sowie durch Einwirkung von Dimethylaminobenzaldehyd konstatiert. Ausserdem konnte auch die Einwirkung von Dinitrophenylpyridinchlorid guten Aufschluss geben, ob eine Amidogruppe erhalten ge-

---

[1]) Journal f. prakt. Chemie **82**, 267.

[2]) Die Untersuchung hierüber ist noch nicht abgeschlossen.

[3]) Einer verehrlichen Direktion der Farbenfabriken vormals Friedr. Bayer & Co. in Elberfeld spreche ich für die gütige Überlassung von Materialien auch an dieser Stelle meinen verbindlichsten Dank aus.

blieben sei, entsprechend dem einfachen Schema nach **Zincke**:

I. $C_6H_5NH_2 + C_5H_5NCl + H_2NC_6H_5$

$$= C_6H_5\overset{\overset{C_6H_3(NO_2)_2}{|}}{\underset{Cl}{NH}} - (CH)_5 = N.C_6H_5$$

Salzsaures Dianilid.

II. $2\,NH_2.C_6H_2(SO_2NaSO_3).C_6H_2(SO_2NaSO_3).N{-}N.C_6H_2(SO_2NaSO_3).C_6H_2(SO_2NaSO_3).NH_2 + C_5H_5.N.Cl$ ($C_6H_3.(NO_2)_2$)

$$= NH_2.C_6H_2(SO_2NaSO_3).C_6H_2(SO_2NaSO_3).N{-}N.C_6H_2(SO_2NaSO_3).C_6H_2(SO_2NaSO_3) - \overset{\overset{H}{|}}{\underset{Cl}{NH}}(CH)_5 =$$

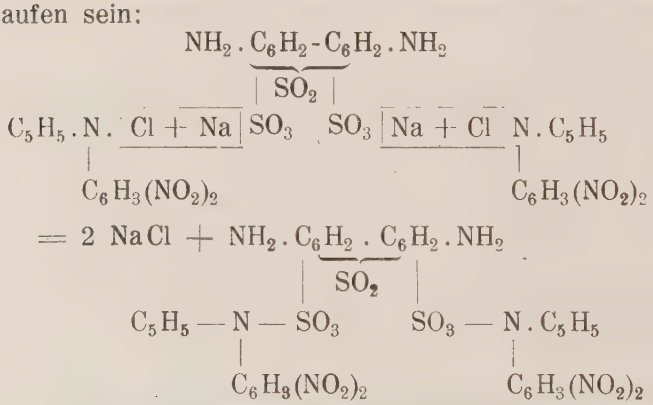
$$= N.C_6H_2(SO_2NaSO_3).C_6H_2(SO_2NaSO_3).N{-}N.C_6H_2(SO_2NaSO_3).C_6H_2(SO_2NaSO_3).NH_2 + C_6H_3(NO_2)_2NH_2.$$

Bei der Durchführung dieser Reaktion wurde die zunächst befremdende Beobachtung gemacht, dass, obwohl eine unverkennbare Einwirkung der reagierenden Stoffe statthatte, nicht die Spur von Dinitroanilin nachgewiesen werden konnte. Bei der Verwendung eines Überschusses von Dinitrophenylpyridinchlorid ergab sich dann, dass das entstandene Reaktionsprodukt weder Chlor noch Natrium enthielt und gleichfalls kein Dinitroanilin aufzufinden war. Die Reaktion musste also in einem anderen Sinne verlaufen sein.

Um Licht in diesen Vorgang zu bringen, wurde benzidinsulfondisulfosaures Natrium selbst, das bei der

Oxydation obiges Produkt liefert, der Einwirkung von Dinitrophenylpyridinchlorid unterworfen, und zwar gelangten auf 2 Moleküle benzidinsulfondisulfosaures Natrium 1 Molekül Dinitrophenylpyridinchlorid zur Wirkung. Es zeigte sich, dass dieses eine Molekül Dinitrophenylpyridinchlorid nicht die Endreaktion herbeiführte. Deshalb wurden der Reihe nach 2, 3, 4 und 6 Moleküle einwirken lassen, immer mit dem nämlichen Resultat, dass kein Dinitranilin gebildet, und der entstandene Körper chlorfrei war.

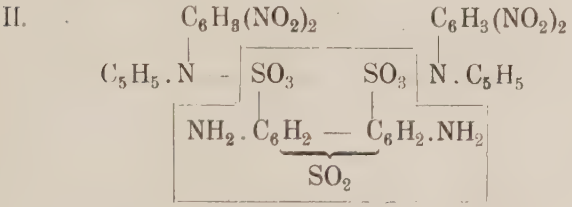
Die Reaktion musste in folgendem Sinne verlaufen sein:



In der Tat stimmte die Analyse vollständig auf diese Verbindung und die Mutterlauge enthielt nur Chlornatrium.

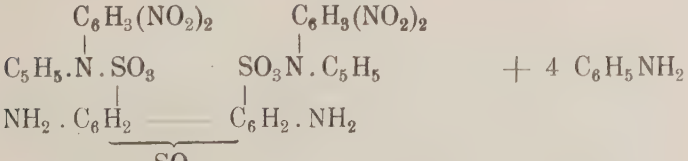
Die Sulfogruppe bezw. die Sulfongruppe üben also einen schwächenden Einfluss auf die Amidogruppen aus, die nicht mehr die Kraft besitzen, mit dem Dinitrophenylpyridinchlorid in Reaktion zu treten. Doch ist die Beeinflussung der Amidogruppen in erster Linie auf die Sulfogruppen zu schieben. Das ergibt sich aus dem gleichen Verlauf der Reaktion bei Anwendung von benzidinmono — sowie von benzidin-

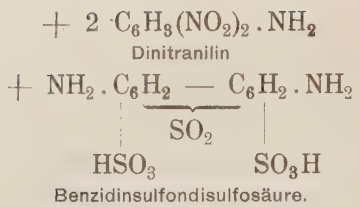
meta-disulfosaurem Natrium, welches letztere speziell sich von benzidinsulfondisulfonsaurem Natrium nur durch das Fehlen des Sulfonrestes unterscheidet. Die bei der Einwirkung von Dinitrophenylpyridinchlorid auf benzidinsulfondisulfosaures Natrium entstehende Verbindung entspricht vollkommen dem Dinitrophenylpyridinchlorid selber:



Statt des negativen Chlors trägt das Dinitrophenylpyridin nunmehr den Benzidinsulfondisulforest.

Wenn diese Anschauung richtig war, dann musste sich die neu erhaltene Dinitrophenylpyridiniumbenzidinsulfondisulfo-Verbindung (II) genau wie Dinitrophenylpyridinchlorid (I) verhalten; z. B. mit aromatischen Aminen die Aufspaltung in dem von Zincke erkannten Sinne geben. Tatsächlich gibt der neue Körper mit Anilin eine Spaltung wie sie das Dinitrophenylpyridinchlorid gibt: Siehe Seite 11.





Benzidinsulfondisulfosäure.

Das Dianilid wurde in Form seines salzsaueren Salzes mit dem von Zincke beschriebenen durch seinen Schmelzpunkt, sowie durch sein spektroskopisches Verhalten identifiziert. Dinitranilin wurde durch seinen Schmelzpunkt nachgewiesen, und die freie Benzidinsulfondisulfosäure wurde der alkalischen Oxydation mit Ferricyankalium unterworfen und in den charakteristischen Azoxyfarbstoff übergeführt.

W. König fand bereits bei seiner Bromcyanreaktion, dass die Farbstoffbildung immer dann beeinflusst wurde, wenn der basische Charakter des zur Kondensation verwendeten Amins durch Säuregruppen allzusehr beeinträchtigt wurde.

Auf Veranlassung dieses Forschers hat dann Fritz Lohse[1]) die Wirkung des Sulfonoxyls (SO_2OH) in primären aromatischen Aminen für sich, sowie in einzelnen Fällen im Verein mit Hydroxylgruppen, wodurch natürlich die basischen Eigenschaften der Amine noch mehr geschwächt werden mussten, auf ihre Fabstoffbildung hin untersucht.

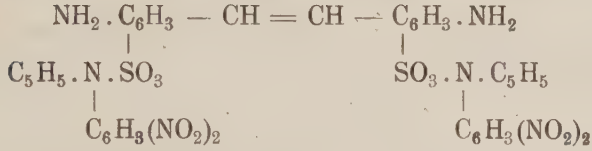
Lohse kam bei seiner Untersuchung zu dem Resultat, dass eine ausbleibende Farbstoffbildung veranlasst durch die Sulfonoxylgruppe für sich oder in Gemeinschaft mit Hydroxylgruppen insofern die Sulfonoxylgruppen bei der Darstellung des Farbstoffes neutralisiert waren, in den untersuchten Fällen nicht

[1]) Dissertation. Dresden 1906.

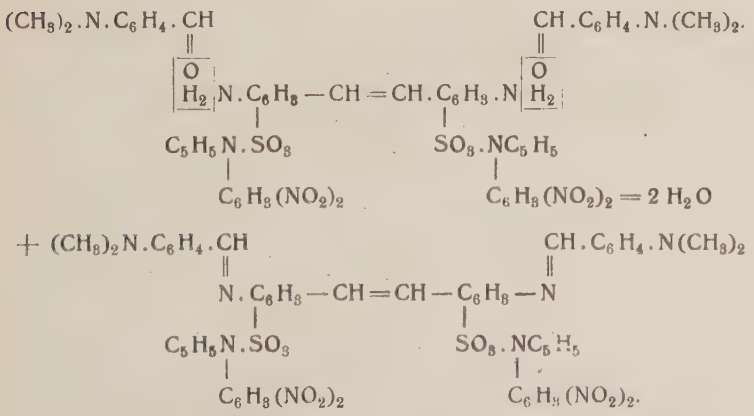
beobachtet werden konnte. Höchstens liess besonders bei den Naphtoldisulfosäuren die Ausbeute, die im übrigen sonst vorzüglich ist, etwas zu wünschen übrig.

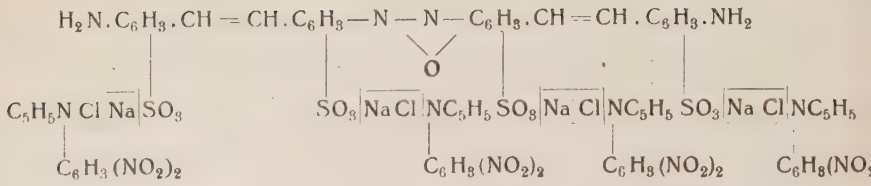
Die sulfonierten Benzidinverbindungen zeigen somit ein ganz eigenartiges Verhalten in derselben Richtung.

Wie das Dinitrophenylpyridinchlorid übrigens auf die sulfonierte Benzidinverbindung, wirkt es auch auf Diamostilbendisulfosaures Natrium, indem auch hier ein Chlor- und natriumfreies Produkt entsteht.

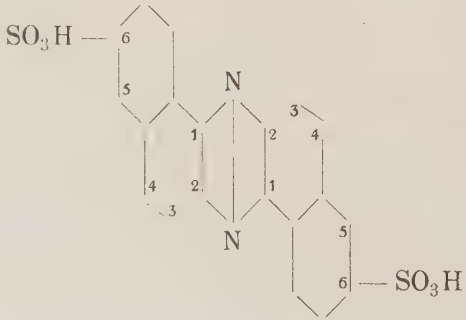


Auch bei dieser Verbindung wurden die freien Amidogruppen mittelst Dimethylaminobenzaldehyd nachgewiesen.





Es war von Interesse, die Oxydation mittelst Ferricyankalium in alkalischer Lösung auch bei einer Naphtylaminsulfosäure zu studieren und dann bei dem entstandenen Oxydationsprodukt die Reaktion mit Dinitrophenylpyridinchlorid zu prüfen. Zu diesem Zwecke oxydierte ich die Lösung von 2-Naphtylamin-6-sulfosaurem Natrium in alkalischer Lösung mit Ferricyankalium. Das Endprodukt war jedoch keine Azoxyverbindung, sondern ein Azin, das sich identisch mit einem von W. Meigen und W. Normann[1]) durch Oxydation derselben Verbindung mit Natriumhypochlorit erhaltenen Körper erwies.



Da die genannten Forscher diese mittelst Natriumhypochlorit erhaltene Verbindung nicht analysierten, unterwarf ich mein mittelst Ferricyankalium erhaltenes Produkt der Analyse, die die Formel bestätigte.

[1]) Berichte **33**, 2717 (1900).

Die spektroskopische Untersuchung der vier aus Benzidinsulfondisulfosäure mit Bleisuperoxyd, Ferricyankalium, Ammoniumpersulfat und Wasserstoffsuperoxyd erzeugten Produkte bestätigte wiederum das Analysenresultat, dass ein und derselbe Körper entstanden war.

Form und Lage der Absorptionsstreifen stimmten sehr gut überein. Ebenso scharf konnte mit Hilfe des Spektroskops die Identität des Aufspaltungsproduktes der Dinitrophenylpyridiniumbenzidinsulfondisulfoverbindung durch Anilin mit dem Zincke'schen Dianilid nachgewiesen werden.

II. Experimenteller Teil.

Oxydation von p-p'-Diamidodiphenylmethan.

Die Oxydation wurde in folgender Weise bewerkstelligt:

3,96 g Diamidodiphenylmethan wurden in verdünnter Salzsäure gelöst und mit Wasser verdünnt. Diese Lösung wurde dann mit Kalilauge gerade alkalisch gemacht, und eine Lösung von 3,36 g Ätzkali in 7 ccm Wasser hinzugefügt. Der Diamidokörper blieb nunmehr in sehr fein verteiltem Zustande. Zu dieser Suspension wurde eine filtrierte Lösung von 19,76 g Ferricyankalium in dünnem Strahl unter gutem Umrühren zufliessen lassen. Sofort fiel ein orangegelber Körper nieder, der allmählich etwas dunkler wurde und schliesslich ein gelbbraunes Aussehen besass. Die Reaktion fand bei Zimmertemperatur (etwa 18°) statt. Nach dem Filtrieren wurde die Fällung so lang mit Wasser ausgewaschen, bis keine Spur von Ferri- oder Ferrocyankalium nachweisbar war.

Das auf Ton getrocknete Produkt zeigte den Schmelzpunkt 74—75°. (Ausbeute 3,7 g).

In verdünnter Salzsäure und Schwefelsäure ist die Verbindung löslich. Wolle und Seide werden fleischrot gefärbt.

Die Analyse gab folgendes Resultat:

0,1322 g Substanz gaben bei 23° und 747 mm: 16,4 ccm N.

0,3098 g Substanz gaben 0,8720 g CO_2 und 0,1654 g H_2O.

Berechnet für $C_{26}H_{24}N_4O$:	Gefunden:
C 76,47 %	76,74 %
H 5,88 „	5,97 „
N 13,72 „	13,73 „

Formel:

$$NH_2 . C_6H_4 . CH_2 . C_6H_4 . N{-}N . C_6H_4 . CH_2 . C_6H_4 . NH_2.$$
$$\vee$$
$$O$$

Diazotierung der Azoxyverbindung und Verkuppelung mit β-Naphtol.

Die Azoxyverbindung wurde in verdünnter Schwefelsäure gelöst und mit Natriumnitrit in üblicher Weise diazotiert. Das β-Naphtol wurde in alkalischer Lösung zu dem diazotierten Körper zufliessen lassen. Sofort fiel ein schöner, tiefroter Körper nieder, der nach gutem Auswaschen mit Wasser rein erhalten werden konnte.

Analyse:

0,2062 g Substanz gaben bei 23° und 753 mm 20,2 ccm N.

0,2678 g Substanz gaben 0,7120 g CO_2 und 0,0976 g H_2O.

0,2010 g Substanz gaben 0,0390 g Na_2SO_4.

Berechnet für $C_{46}H_{32}N_6O_3Na_2$	Gefunden:
C 72,44 %	72,50 %
H 4,2 „	4,07 „
N 11,0 „	11,1 „
Na 6,0 „	6,26 „

Formel:

$$NaOH_6C_{10}\ N = NC_6H_4 . CH_2 . C_6H_4 . N \rangle O$$
$$NaOH_6C_{10}\ N = NC_6H_4 . CH_2 . C_6H_4 . N \rangle O$$

Reduktion der Azoxyverbindung mit Eisenfeile.

Die fein zerriebene Azoxyverbindung des Diamidodiphenylmethans wurde mit der vierfachen Menge Eisenfeile in einer kleinen Retorte destilliert. Während der Operation war Ammoniak deutlich zu riechen.

Das Destillat war eine dunkelrot gefärbte Flüssigkeit, die zum Teil zu einem weissen krystallinischen Körper erstarrte. Die unveränderte Flüssigkeit bestand aus Anilin. Der feste Körper wurde in verdünnter Salzsäure gelöst und mit Ammoniak in der Kälte gefällt. Durch wiederholtes Lösen in Salzsäure, Kochen mit Tierkohle und Fällen mit Ammoniak konnte der Körper rein erhalten werden. Schliesslich wurde er aus viel heissem Wasser umkrystallisiert und bestand nun aus glänzenden weissen farblosen Blättchen. Schmelzpunkt und Analyse ergaben, dass das Reaktionsprodukt unzweifelhaft Diamidodiphenylmethan war.

Analyse:

0,2346 g Substanz gaben 0,6806 g CO_2 und 0,1586 g H_2O.

Berechnet für $C_{13}H_{14}N_2$:	Gefunden:
C = 78,8 %	78,53 %
H = 7,07 „	7,25 „

Oxydation von benzidinsulfondisulfosaurem Natrium mittelst Ferricyankalium.

9 g benzidinsulfondisulfosaures Natrium wurden in 40 ccm warmem Wasser gelöst und mit 20 ccm

verdünnter Natronlauge gerade alkalisch gemacht, ausserdem noch mit der Lösung von 3,36 g Ätzkali in 10 ccm Wasser versetzt, und die filtrierte Lösung von 19,76 g Ferricyankalium langsam unter gutem Umrühren zufliessen lassen. Die Temperatur war ca. 40°. Sofort trat intensive Farbstoffbildung ein. Nach dem Erkalten wurde der Farbstoff ausgesalzen und mit Kochsalzlösung ausgewaschen. Getrocknet stellte er ein braunrotes Pulver vor. In heissem Wasser und in Schwefelsäure löst er sich mit tiefroter Farbe.

Um aus dem Farbstoff, der als Natriumsalz vorlag, die freie Sulfosäure zu gewinnen, wurde die wässrige Lösung mit verdünnter Salzsäure angesäuert, der ausgefallene gelbe Körper filtriert, mit sehr verdünnter Salzsäure, dann mit Alkohol, zuletzt mit einem Gemisch von Alkohol und Äther gewaschen. Die auf Ton gepresste, im Vakuum über Phosphorsäureanhydrid, und zur Analyse bei 45° im Vakuum getrocknete Substanz war noch nicht ganz rein.

Zur weiteren Reinigung wurde das Pulver in siedendem Wasser gelöst, nach dem Abkühlen mit verdünnter Salzsäure gefällt und die Operation sechs- oder siebenmal wiederholt, bis am Platindraht nur noch eine Spur von Natrium nachweisbar war. Nach dem Auswaschen mit Alkohol und Trocknen wurde nochmals analysiert.

Analyse:

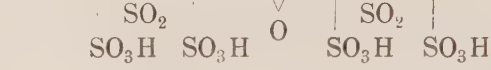
0,2526 g Substanz gaben bei 17° und 748 mm 14,7 ccm N

0,3042 g Substanz gaben 0,2602 g CO_2 und 0,0435 g H_2O

0,1871 g Substanz gaben 0,3174 g $BaSO_4$.

Berechnet für die freie Säure $C_{24}H_{16}N_4S_6O_{17}$:	Gefunden:
C = 34,95 %	34,75 %
H = 2,00 „	2,27 „
N = 6,8 „	6,64 „
S = 23,3 „	23,31 „

Formel der Azoxyverbindung:



Der Farbstoff lässt sich diazotieren und mit β-Naphtol in alkalischer Lösung verkuppeln. Wolle und Seide werden intensiv rot angefärbt.[1])

Oxydation von benzidinsulfondisulfosaurem Natrium mittelst Bleisuperoxyd.

9 g benzidinsulfondisulfosaures Natrium wurden in 40 ccm heissem Wasser gelöst und mit verdünnter Natronlauge gerade alkalisch gemacht. Zu dieser Lösung wurde bei Siedehitze die nötige Menge Bleisuperoxyd in Pastenform unter Turbinieren im Laufe einer Stunde zugegeben.

Die Farbstoffbildung trat allmählich ein und am Ende der Operation war die Farbe intensiv geworden.

Die noch heisse Flüssigkeit wurde durch Filtrieren von Bleioxyd getrennt, und aus dem Filtrat durch verdünnte Salzsäure die freie Säure erzeugt, die durch siebenmaliges Auflösen in siedendem Wasser und Wiederfällen mit Salzsäure rein erhalten wurde.

Die bis zu diesem Grade gereinigte Verbindung wurde nochmals mit Alkohol, dann mit Alkohol und Äther gewaschen.

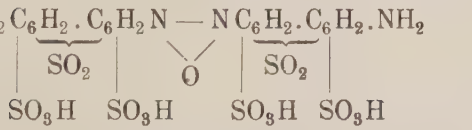
[1]) Der geschriebenen Arbeit lag eine Farbtabelle bei.

Analyse:

0,3255 g Substanz gaben bei 19° und 747 mm 18,5 ccm N
0,3060 g Substanz gaben 0,3892 g CO_2 und 0,0626 g H_2O
0,2381 g Substanz gaben 0,3998 g $BaSO_4$.

Berechnet für $C_{24}H_{16}N_4S_6O_{17}$:	Gefunden:
C = 34,95 %	34,96 %
H = 2,00 „	2,13 „
N = 6,8 „	6,57 „
S = 23,3 „	23,03 „

Formel für die freie Säure:



Der Körper löst sich in heissem Wasser und in Schwefelsäure mit denselben Nuancen wie das mit Hilfe des Ferricyankaliums erhaltene Produkt. Er lässt sich diazotieren und mit β-Naphtol verkuppeln, wie der mit Ferricyankalium gewonnene Körper. Wolle und Seide werden mit denselben Tönen angefärbt.

Oxydation von benzidinsulfondisulfosaurem Natrium mittels Ammoniumpersulfat.

Die Versuchsanordnung gleicht der der vorhergehenden Beispiele, nur dass als Oxydationsmittel Ammoniumpersulfat fungiert.

9 g Benzidinsulfondisulfosaures Natrium wurden in heissem Wasser gelöst und zu dieser Lösung diejenige von 6,84 g Ammoniumpersulfat in kaltem Wasser zufliessen lassen. Hierbei trat zunächst keine Farbstoffbildung ein, es färbt sich nur die Flüssigkeit etwas dunkler. Nach Zusatz einer genügenden Menge

Ammoniak zur Neutralisation der freien Schwefelsäure trat sofort die Farbstoffbildung ein und ein dunkelroter Körper fiel ohne Aussalzen nieder. Nach mehrstündigem Stehen setzte sich der Niederschlag vollständig ab. Die Ausbeute war wie bei der Oxydation mittelst Ferricyankalium und Bleisuperoxyd fast quantitativ, das Pulver aber schöner und heller.

Nach dem Filtrieren und Trocknen auf Ton wurde der Körper in siedendem Wasser gelöst und nach dem Abkühlen mit verdünnter Salzsäure gefällt. Diese Operation musste mehrmals wiederholt werden, um zu einer analysenreinen Substanz zu gelangen. Die Schwierigkeit war aber viel kleiner als mit dem Oxydationsprodukt von Ferricyankalium und Bleisuperoxyd. Schliesslich wurde er mit gewöhnlichem Alkohol und dann mit einem Gemisch von Alkohol und Äther gewaschen bis kein Chlor mehr nachweisbar war. Der Körper löst sich in heissem Wasser und in Schwefelsäure mit derselben Farbe, wie die mit Hilfe von Ferricyankalium und Bleisuperoxyd erhaltenen Produkte.

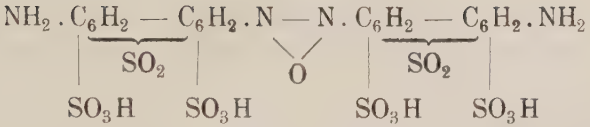
Die folgende Analyse stellt seine Identität mit jenem fest.

Analyse:

0,2998 g Substanz gaben bei 19° und 748 mm 18,8 ccm N
0,2627 g Substanz gaben 0,3355 g CO_2 und 0,0528 g H_2O
0,3796 g Substanz gaben 0,6462 g $BaSO_4$.

Berechnet für die freie Säure $C_{24}H_{16}N_{14}S_6O_{17}$	Gefunden:
C = 34,95%	34,67%
H = 2,00 „	2,21 „
N = 6,8 „	7,05 „
S = 23,3 „	23,38 „

Formel:



Die diazotierte und mit β-Naphtol verkuppelte Verbindung liefert auf Wolle und Seide dieselbe Tönung wie die bei Anwendung von Ferricyankalium und Bleisuperoxyd resultierenden Farbprodukte.

Oxydation von benzidinsulfondisulfosaurem Natrium mittelst Wasserstoffsuperoxyd.

18 g benzidinsulfondisulfosaures Natrium wurden in 100 ccm heissem Wasser gelöst und mit 50 ccm verdünnter Salzsäure versetzt. Ein schwefelgelber Körper schied sich aus und blieb in fein suspendiertem Zustande in der Lösung. Zu dieser Suspension gab man unter gutem Umrühren und Erwärmen 100 ccm 3prozentiges Wasserstoffsuperoxyd. Das ganze nahm nach wenigen Minuten dunkle Farbe an. Eine Probe auf Filtrierpapier zeigte genau an, ob alle Benzidinsulfondisulfosäure oxydiert war. Nach erneuter Zugabe von Wasserstoffsuperoxyd (50 ccm), Umrühren und Erwärmen wurde die dunkelrote Flüssigkeit erkalten lassen. Der ausgefallene hellgelbe Körper wurde filtriert, mit Alkohol und mit Alkohol-Äther gewaschen bis kein Chlor mehr nachweisbar war. Auch dieses Produkt musste wie das vorhergehend beschriebene wiederholt gelöst und mit Salzsäure gefällt werden, bis die letzten Spuren von Natrium entfernt waren.

Schliesslich wurde er mit Alkohol und mit einem Gemisch von Alkohol und Äther gewaschen. Die Löslichkeit in Wasser und Schwefelsäure und die

Färbungen der Lösungen gleichen denen der vorangehend beschriebenen Oxydationsprodukte. Die Identität mit jenen wurde durch folgende Analyse festgestellt.

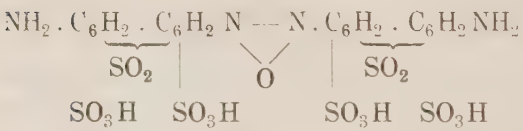
Analyse:

0,2297 g Substanz gaben bei 18° und 751 mm 13,2 ccm N.
0,3101 g Substanz gaben 0,3948 g CO_2 und 0,0534 g H_2O
0,2456 g Substanz gaben 0,4206 g $BaSO_4$

Berechnet für die freie Säure

$C_{24}H_{16}N_4S_6O_{17}$	Gefunden:
C = 34,95%	34,72%
H = 2,00 „	1,92 „
N = 6,8 „	6,66 „
S = 23,3 „	23,52 „

Formel:



Die Färbungen auf Wolle und Seide zeigen keinen Unterschied von den drei übrigen Ausfärbungen.

Einwirkung von Dinitrophenylpyridinchlorid auf benzidinsulfondisulfosaures Natrium.

a) Dem ersten Versuche wurde die Zincke'sche Gleichung (Siehe p. 11, Theoretischer Teil) zu Grunde gelegt: „Zwei Moleküle Amin auf ein Molekül Dinitrophenylpyridinchlorid.“ Die Bildung eines roten krystallinischen Körpers trat prompt ein, aber in geringer Menge. Das Filtrat war frei von Dinitrophenylpyridinchorid, enthielt aber noch unverändertes benzidinsulfondisulfosaures Natrium.

b) Beim zweiten Versuch wurden die Mengenverhältnisse so gewählt, dass sich die beiden reagierenden Stoffe im Verhältnis 1 : 1 befanden. Der rote Körper bildete sich in etwas grösserer Menge. Das Filtrat war frei von Dinitrophenylpyridinchlorid, enthielt aber immer noch benzidinsulfondisulfosaures Natrium.

c) Zu einem Gramm-Molekül benzidinsulfondisulfosaurem Natrium in wässriger Lösung wurden zwei Gramm-Moleküle Dinitrophenylpyridinchlorid gleichfalls in wässeriger Lösung gegeben. Nach mehrstündigem Stehen hatte sich der rote Körper niedergeschlagen, die überstehende Flüssigkeit war farblos und im Filtrat war weder benzidinsulfondisulfosaures Natrium noch Dinitrophenylpyridinchlorid zu finden. Wurden auf 1 Molekül benzidinsulfondisulfosaures Natrium mehr als 2 Moleküle Dinitrophenylpyridinchlorid angewandt, so liess sich dasselbe im Filtrat stets nachweisen.

Zur abgekühlten wässrigen Lösung von 9 g benzidinsulfondisulfosaurem Natrium liess man eine Lösung von 11,26 g Dinitrophenylpyridinchlorid in wenig Wasser zufliessen. Das Ganze erstarrte rasch zu einer strohgelben Masse. Durch Verschliessen des Erlenmeyerkolbens und kräftiges andauerndes Schütteln wurde dieselbe allmählich krystallinisch und rot gefärbt. Nach dreistündigem Schütteln änderte sich die Farbe des Niederschlages nicht mehr. Beim ruhigen Stehen ging die Reaktion nur langsam vor sich und bedurfte 24 Stunden zur Vollendung.

Der rote Körper wurde abfiltriert und mit Aceton gewaschen. Die acetonische Lösung wurde eingedampft, der minimale Rückstand mit heissem Alkohol aufgenommen und die Lösung in viel kaltes Wasser

eingegossen, um etwa vorhandenes Dinitroanilin nachzuweisen. Die Prüfung fiel negativ aus. Der in Aceton nicht lösliche Hauptanteil wurde mit Alkohol, dann mit Wasser gewaschen und so in tiefroten Blättchen in reinem Zustande gewonnen. Die Verbindung war halogen- und natriumfrei, die sich beide im ersten Filtrat nachweisen liessen.

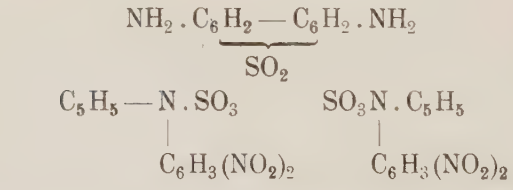
Der Körper ist in heissem Wasser leicht löslich.

Analyse:

0,2516 g Substanz gaben bei 18° und 741 mm 28,3 ccm N
0,2462 g Substanz gaben 0,4090 g CO_2 und 0,0674 g H_2O
0,3316 g Substanz gaben 0,2499 g $BaSO_4$.

Berechnet für $C_{34}H_{24}S_3N_8O_{16}$:	Gefunden:
C = 45,53 %	45,31 %
H = 2,68 „	3,06 „
N = 12,51 „	12,73 „
S = 10,71 „	10,36 „

Formel:



Aufspaltung der Dinitrophenylpyridiniumbenzidinsulfondisulfoverbindung mit Anilin zum Zincke'schen Dianilid.

8,96 g der Dinitrophenylpyridiniumbenzidinsulfondisulfoverbindung wurden in 200 ccm gewöhnlichem Alkohol suspendiert und 10 Minuten auf dem Wasserbade erwärmt. Nach Zusatz von 3,72 g Anilin wurde 20 Minuten gekocht. Allmählich trat eine tiefrote

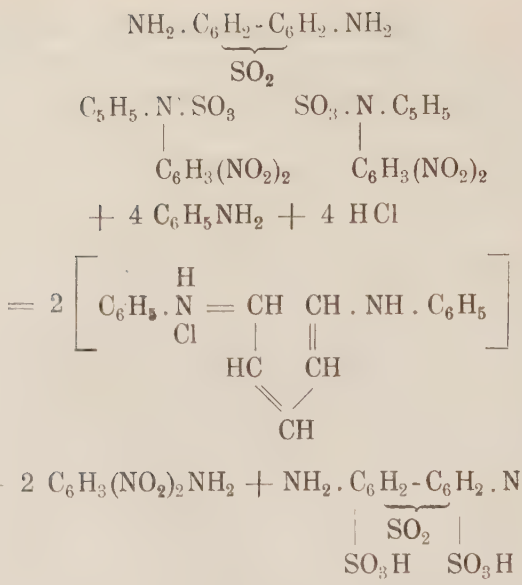
Färbung ein und ein braungelber Niederschlag schied sich aus, der abfiltriert und einige Male mit heissem Alkohol ausgezogen wurde. Die alkoholische Mutterlaugen schieden beim Versetzen mit verdünnter Salzsäure einen scharlachroten Körper aus, der aus feinen Nadeln bestand.

Der in Alkohol unlösliche, braungelb gefärbte Teil bestand aus Benzidinsulfondisulfosäure. Er wurde in heissem Wasser gelöst, mit Natronlauge alkalisch gemacht und ein Teil dieser alkalischen Lösung durch Oxydation mittelst Ferricyankalium in den charakteristischen Azoxyfarbstoff übergeführt. Der zweite Teil der alkalischen Lösung schied auf Salzsäurezusatz die freie Benzidinsulfondisulfosäure ab.

Das Filtrat von dem scharlachroten Körper wurde eingedampft. Der gelbe Rückstand löste sich teilweise in heissem Alkohol. Nach dem Auskochen wurde der unlösliche Teil abfiltriert und das alkoholische Filtrat in viel kaltes Wasser eingegossen. Es schied sich ein hellgelber Körper aus. Derselbe wurde wieder in Alkohol gelöst und mit Wasser gefällt. In reinem Zustande sah er kanariengelb aus und bestand aus mikroskopisch kleinen Nadeln. Der Schmelzpunkt war scharf 182° und musste somit die Substanz als das erwartete Dinitroanilin angesprochen werden.

Der scharlachrote Körper wurde mehrmals in heissem Amylalkohol gelöst und mit Äther gefällt. Es wurden auf diese Weise rotviolette Krystalle vom Schmelzpunkt 142° gewonnen. Schmelzpunkt und Eigenschaften, sowie die spektroskopische Untersuchung liessen keinen Zweifel, dass das Spaltprodukt Dianilid war.

Der Reaktionsvorgang lässt sich folgendermassen formulieren:



Einwirkung von Dimethylaminobenzaldehyd auf die Dinitrophenylpyridiniumbenzidinsulfondisulfoverbindung.

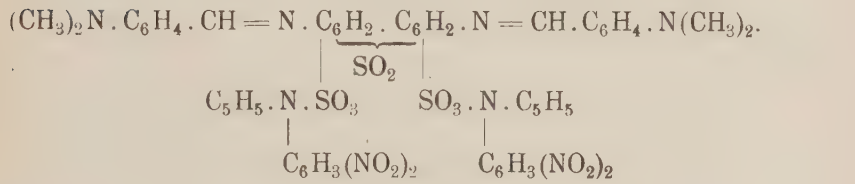
Mit Hilfe von Dimethylaminobenzaldehyd liess sich bequem die Anwesenheit zweier Amidogruppen dartun. 4,48 g der Dinitrophenylpyridiniumbenzidinsulfondisulfoverbindung wurden in heissem Wasser suspendiert und zu dieser Suspension die salzsaure Lösung von 1,49 g Dimethylaminobenzaldehyd langsam unter gutem Umrühren zufliessen lassen. Sofort nahm das Gemisch tiefrote Färbung an, und nach 12 stündigem Stehen wurde der Niederschlag abfiltriert, zuerst mit sehr verdünnter Salzsäure gewaschen, nachher mit Alkohol und mit einem Gemisch von Alkohol und Äther.

Die Bestimmung für N gab folgendes Resultat:

0,2588 g Substanz gaben bei 17° und 745 mm 26,8 ccm N.

Berechnet für $C_{52}H_{42}S_3N_{10}O_{16}$ Gefunden:
$N = 12{,}09\,\%$ $11{,}98\,\%$.

Formel:



Einwirkung von Dinitrophenylpyridinchlorid auf die Azoxyverbindung aus Benzidinsulfondisulfosäure.

9 g benzidinsulfondisulfosaures Natrium wurden mit 19,76 g Ferricyankalium und 3,36 g Ätzkali oxydiert. Das Produkt wurde ausgesalzen, durch Filtrieren von der Mutterlauge getrennt und mit Kochsalzlösung ausgewaschen bis keine Spur von Ferri- und Ferrocyankalium mehr nachweisbar war.

Der Niederschlag wurde dann in heissem Wasser gelöst und auf Zimmertemperatur abgekühlt. Zu dieser Lösung wurde diejenige von 11,26 g Dinitrophenylpyridinchlorid in wenig Wasser unter gutem Umrühren zufliessen lassen. Es fiel sofort ein cochenilleroter Körper nieder. Nach zweistündigem Stehen hatte sich der Niederschlag krystallinisch abgesetzt und die überstehende Flüssigkeit war fast farblos geworden.

Der Körper wurde abgesaugt, mit Wasser gewaschen und dann mit Aceton behandelt. Das acetonische Filtrat wurde eingedampft, mit heissem Al-

kohol aufgenommen und die alkoholische Lösung in viel kaltes Wasser eingegossen. Die Prüfung auf Dinitranilin fiel negativ aus. Der in Aceton unlösliche Teil wurde mit Alkohol ausgewaschen, und zweimal aus heissem Wasser umkrystallisiert. Das aus schönen roten Blättchen bestehende Produkt enthielt nun kein Chlor und kein Natrium mehr.

Analyse:

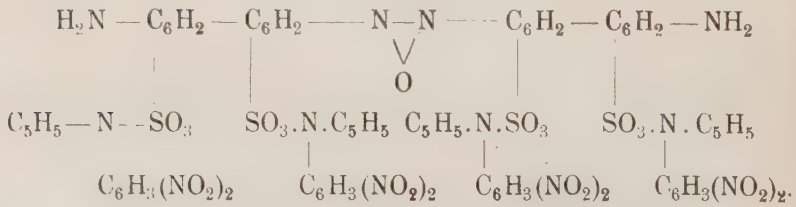
0,2018 g Substanz gaben bei 18° und 751 mm 22,5 ccm N.

0,2202 g Substanz gaben 0,3641 g CO_2 und 0,0506 g H_2O.

0,1840 g Substanz gaben 0,1406 g $BaSO_4$.

Berechnet für $C_{68}H_{44}S_6N_{16}O_{38}$	Gefunden
C = 45,23 %	45,1 %
H = 2,00 „	2,54 „
N = 12,42 „	12,66 „
S = 10,64 „	10,5 „

Formel:



Wolle und Seide werden von der Verbindung gelbrot angefärbt. Farbtabelle I 1. 2.

Einwirkung von Dimethylaminobenzaldehyd auf Dinitrophenylpyridinium-Azoxybenzidin-sulfondisulfoverbindung.

9,02 g des roten Körpers wurden in heissem Wasser gelöst und zu der Lösung eine salzsaure

Lösung von 1,49 g Dimethylaminobenzaldehyd langsam zugegeben. Es trat sofort Reaktion ein und nach sechsstündigem Stehen setzte sich ein fuchsinrot gefärbter Niederschlag ab. Derselbe wurde filtriert, mit verdünnter Salzsäure und zuletzt mit 50 %igem Alkohol ausgewaschen. Beim Trocknen zeigte er einen schönen metallischgrünen Glanz.

Analyse für Stickstoff:

0,1850 g Substanz gaben bei 20° und 746 mm 20 ccm N.

Berechnet für $C_{86}H_{62}S_6N_{18}O_{33}$ Gefunden:
$N = 12{,}2\,\%$ 12,35 %.

Dimethylaminobenzaldehyd fand demnach an zwei Amidogruppen Angriffspunkte.

Einwirkung von Dinitrophenylpyridinchlorid auf Diamidostilbendisulfosaures Natrium.

4,14 g Diamidostilbendisulfosaures Natrium wurden in kaltem Wasser gelöst und zu dieser Lösung eine in wenig Wasser hergestellte Lösung von 5,63 g Dinitrophenylpyridinchlorid zufliessen lassen. Augenblicklich fiel ein schwarzer krystallinischer Körper nieder, der sich sehr rasch absetzte. Es wurde filtriert und mit Aceton ausgezogen. Das acetonische Filtrat wurde, wie in früheren Fällen, eingedampft, mit Alkohol aufgenommen und die alkoholische Lösung mit Wasser versetzt. Dinitranilin konnte nicht erkannt werden.

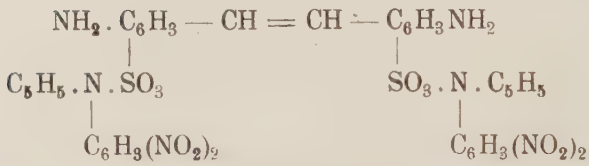
Der Körper ist in heissem Wasser leicht löslich.

Analyse:

0,2645 g Substanz gaben bei 17° und 750 mm 30,8 ccm N.
0,2214 g Substanz gaben 0,4062 g CO_2 und 0,0662 g H_2O.
0,2091 g Substanz gaben 0,1140 g $BaSo_4$.

Berechnet für $C_{36}H_{28}N_8S_2O_{14}$	Gefunden:
C = 50,23 %	49,96 %
H = 3,25 „	3,34 „
N = 13,02 „	13,2 „
S = 7,44 „	7,49 „

Formel:



Einwirkung von Dimethylaminobenzaldehyd auf Dinitrophenylpyridinium-diamidostilbendisulfoverbindung.

4,3 g der Dinitrophenylpyridiniumdiamidostilbendisulfoverbindung wurden in heissem Wasser gelöst und zu dieser Lösung die salzsaure Lösung der für zwei Amidogruppen berechneten Menge Dimethylaminobenzaldehyd hinzugefügt. Die Flüssigkeit wurde augenblicklich tiefrot gefärbt und nach sechsstündigem Stehen hatte sich der fuchsinrot gefärbte Niederschlag völlig abgesetzt. Er wurde filtriert, mit verdünnter Salzsäure und dann mit 50 % Alkohol gewaschen.

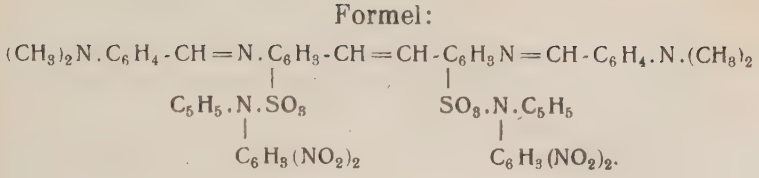
Das Resultat der Bestimmung für Stickstoff ist ein Beweis dafür, dass die Dinitrophenylpyridinium-Diamidostilbendisulfoverbindung zwei freie Amidogruppen besitzt.

Analyse für Stickstoff:

0,1518 g Substanz gaben bei 20° und 746 mm 17,2 ccm N.

Berechnet für $C_{54}H_{46}N_{10}S_2O_{14}$	Gefunden:
N = 12,48 %	12,46 %

Formel:



Einwirkung von Dinitrophenylpyridinchlorid auf die Azoxyverbindung von Diamidostilbendisulfosäure.

8,29 g des Natriumsalzes wurden in heissem Wasser gelöst und 3,36 g Ätzkali hinzugefügt. Nach dem Abkühlen auf Zimmertemperatur wurde eine filtrierte Lösung von 19,76 g Ferricyankalium langsam in dünnem Strahl hinzugegeben.

Die Isolierung des Azoxyfarbstoffes war nicht nötig, da Ferricyankalium auf Dinitrophenylpyridinchlorid nicht reagiert und das bei der Oxydation selbst entstehende Ferrocyankalium damit nur eine bräunliche Lösung gibt.

Aus diesem Grunde konnte sogleich die wässerige Lösung von 11,26 g Dinitrophenylpyridinchlorid zum suspendierten Azoxyfarbstoff hinzugegeben werden.

Der zunächst gelbrot gefärbte Azoxykörper wurde dadurch in eine tiefrote Verbindung umgewandelt, die nach halbstündigem Stehen filtriert und mit Wasser bis zur völligen Entfernung von Ferri- und Ferrocyankalium gewaschen wurde.

Alsdann wurde er wiederum mit Aceton behandelt, um etwaig gebildetes Dinitranilin herauszulösen, das sich jedoch nicht nachweisen liess.

Beim Trocknen nahm der tiefrote Farbstoff mehr braunviolette Farbe an. In heissem Wasser zeigt er glatte Löslichkeit.

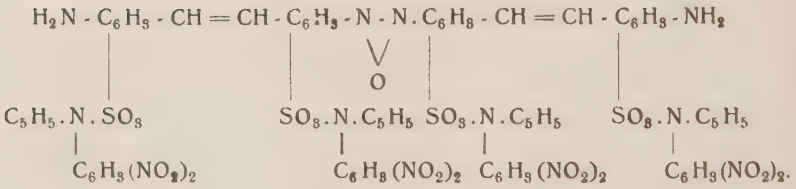
Analyse:

0,2032 g Substanz gaben bei 21,5° und 760 mm 22,3 ccm N
0,2632 g Substanz gaben 0,4797 g CO_2 und 0,0764 g H_2O
0,2846 g Substanz gaben 0,1459 g $BaSO_4$.

Berechnet für $C_{72}H_{52}N_{16}O_{29}S_4$:	Gefunden:
C = 49,88%	49,72%
H = 3,0 „	3,24 „
N = 12,9 „	12,74 „
S = 7,39 „	7,04 „

Wolle wird hellgelb gefärbt, Seide in bräunlichem Ton.

Formel der Verbindung:



Einwirkung von Dinitrophenylpyridinchlorid auf Benzidin - meta - disulfosaures Natrium.

3,44 g Benzidin - meta - Disulfosäure wurden in 50 ccm heissem Wasser suspendiert und dazu 1,06 g kalziniertes Natriumcarbonat gegeben. Beim Erwärmen löste sich das Ganze auf. Die Flüssigkeit wurde genau neutral gemacht und filtriert. Nachdem sie sich auf Zimmertemperatur abgekühlt hatte, wurde eine Lösung von 5,63 g Dinitrophenylpyridinchlorid sehr langsam einlaufen lassen. Die Flüssigkeit färbte sich dunkelrot, aber erst nach 24 stündigem Stehen fiel ein fester Körper nieder. Derselbe wurde filtriert und durch Waschen mit Wasser von Kochsalz befreit.

Dann wurde er mit Aceton behandelt, mit dem gleichen Ergebnis wie bei den früheren Beispielen, dass keine Dinitranilinbildung konstatiert werden konnte.

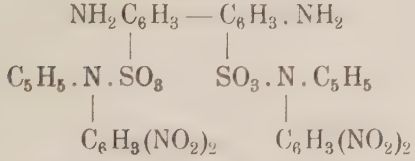
Das Reaktionsprodukt besass eine dunkelrote Farbe, die beim Trocknen einen metallisch grünen Glanz annahm.

Analyse:

0,1560 g Substanz gaben bei 18° und 754 mm 18,5 ccm N
0,1893 g Substanz gaben 0,3375 g CO_2 und 0,0498 g H_2O
0,3030 g Substanz gaben 0,1713 g $BaSO_4$.

Berechnet für $C_{34}H_{26}N_8S_2O_{14}$:	Gefunden:
C = 48,92%	48,74%
H = 3,1 „	2,94 „
N = 13,43 „	13,53 „
S = 7,67 „	7,67 „

Formel:



Wolle und Seide werden scharlachrot gefärbt.

Einwirkung von Dinitrophenylpyridinchlorid auf Benzidinmonosulfosäure.

2,64 g Benzidinmonosulfosäure wurden in heissem Wasser suspendiert und mit der nötigen Menge (0,53 g) Soda (kalziniert) in die Natriumverbindung übergeführt. Die neutrale auf Zimmertemperatur abgekühlte Lösung versetzte man mit 2,82 g Dinitrophenylpyridinchlorid in Wasser gelöst. Die Flüssigkeit färbte sich violett und eine zähe schwarzviolette

Masse schied sich aus. Nach 12stündigem Stehen wurde die überstehende Flüssigkeit dekantiert und der fester gewordene Körper mit Wasser ausgewaschen. Er wurde auf Ton gepresst und über Schwefelsäure im Exsikkator getrocknet.

Analysenrein konnte derselbe nicht erhalten werden.

Einwirkung von Dinitrophenylpyridinchlorid auf die Azoxyverbindung der Benzidinmonosulfosäure.

Die wässrige Lösung der 5,28 g Benzidinmonosulfosäure wurde mit 3,36 g Ätzkali versetzt und eine filtrierte Lösung von 19,76 g Ferricyankalium hinzugefügt.

Auch hier bedurfte es nicht der Isolierung der Azoxyverbindung. Die Dinitrophenylpyridinchloridlösung (5,26 g) konnte direkt zugefügt werden. Das Ganze nahm augenblicklich rote Farbe an und nach zwölfstündigem Stehen hatte der Farbstoff sich völlig abgesetzt. Er wurde abfiltriert und mit kaltem Wasser so lang ausgewaschen bis das Waschwasser keine Reaktion auf Ferri- oder Ferrocyankalium mehr zeigte.

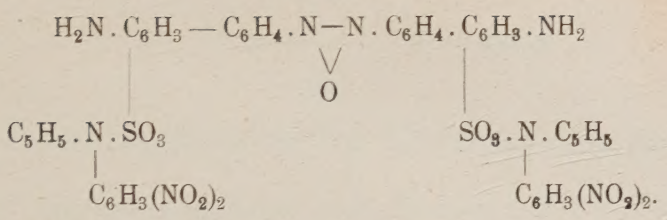
Getrocknet sah das Pulver tiefrot aus.

Analyse:

0,1287 g Substanz gaben bei 21° und 749 mm 15,5 ccm N
0,2074 g Substanz gaben 0 4023 g CO_2 und 0,0662 g H_2O
0,2062 g Substanz gaben 0,0904 g $BaSO_4$.

Berechnet für $C_{46}H_{34}N_{16}S_2O_{15}$:	Gefunden:
C = 53,6%	53,4 %
H = 3,3 „	3,6 „
N = 13,6 „	13,78 „
S = 6,2 „	6,02 „

Formel:



Wolle wird hellgelb, Seide goldgelb gefärbt.

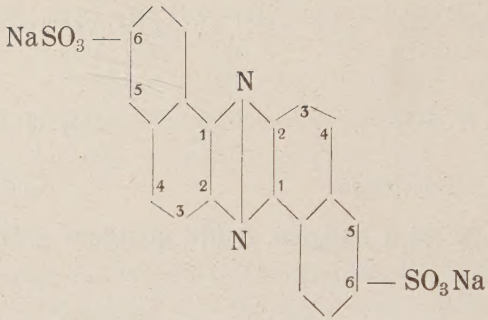
Oxydation von 2-Naphtylamin-6-sulfonsaurem Natrium mittelst Ferricyankalium.

4,9 g 2 Naphtylamin-6-sulfonsaures Natrium wurden in wenig heissem Wasser gelöst und eine Lösung von 2,24 g Ätzkali in 10 ccm Wasser zugefügt. Zu dieser alkalischen Lösung liess man eine filtrierte Lösung von 13,16 g Ferricyankalium einfliessen. Es entstand eine hellgelbe Flüssigkeit, die bald dunkelbraun wurde. Mit Hilfe gesättigter Kochsalzlösung ausgesalzen, fiel ein gelbgrüner Körper nieder. Nach dem Abfiltrieren wurde derselbe zunächst mit Kochsalzlösung und dann mit ein wenig Wasser ausgewaschen und besass genügende Reinheit für die Analyse:

0,3768 g Substanz gaben bei 20° u. 746,5 mm 13,4 ccm N
0,2362 g Substanz gaben 0,2266 g $BaSO_4$
0,3130 g Substanz gaben 0,0890 g Na_2SO_4.

Berechnet für $C_{20}H_{10}N_2S_2O_6Na_2$:	Gefunden:
N = 5,78%	5,56%
Na = 9,51 „	9,21 „
S = 13,23 „	13,16 „

Formel:



Das Natriumsalz löst sich in heissem Wasser mit braungelber Farbe. Die Lösung fluoresziert grünblau. Aus der wässrigen Lösung fällt das Bariumsalz beim Zugeben von Bariumchloridlösung. Das Natriumsalz löst sich auch in konzentrierter Schwefelsäure mit violetter Farbe. Beim Eingiessen in Wasser wird diese Lösung hellgelb, dann allmählich dunkler und bleibt bräunlich-gelb.

III.
Spektroskopische Untersuchung.

A. Oxydationsprodukte von Benzidinsulfondisulfosäure:

1. Mittelst Bleisuperoxyd $\lambda = 573{,}7$.
2. Mittelst Ferricyankalium $\lambda = 574{,}2$.
3. Mittelst Ammoniumpersulfat $\lambda = 573{,}48$.
4. Mittelst Wasserstoffsuperoxyd $\lambda = 573{,}35$.

Die Messungen wurden in wässriger Lösung ausgeführt.

B. Spaltprodukt der Dinitrophenylpyridiniumbenzidinsulfondisulfoverbindung durch Anilin $\lambda = 485{,}3$, Zincke'sches Dianilid $\lambda = 485{,}6$.

Die Messungen wurden in alkoholischer Lösung ausgeführt.

Lebenslauf.

Ich, Robert Fitzgerald, wurde geboren zu Emly, Co. Tipperary, Irland am 28. August 1870, katholischer Konfession. Mein Vater war Patrick Fitzgerald, Landwirt, meine Mutter Helena Fitzgerald. Ich besuchte die Volksschule, und vom 14. Jahre ab die Secondary-Schule zu Emly bis zum 20. Jahre. Von 1890 ab besuchte ich 3 Jahre die Universität Dublin und hörte bei Hugh Mac Neill, Pater Condon, Conolly, J. Murphy und Walshe.

Von 1907 bis 1911 besuchte ich die Universität Würzburg, wo ich an den Vorlesungen und Übungen der Herrn Kraus, Tafel, Manchot, Reitzenstein und Wien teilnahm.

Von Sept. 1911 bis Juli 1913 hörte ich an der National University zu Dublin Ryan und Mc. Clellard. Am 4. November 1913 erlangte ich den Baccalaureus Scientiae in Dublin.

Die vorliegende Arbeit wurde an der Universität zu Würzburg unter der Leitung von Prof. Dr. Reitzenstein von April 1910 bis Juli 1911 angefertigt.

Die mündliche Prüfung fand am 21. November 1913 statt.